



**EMULSION COMPOSITION****Publication number:** JP59091124 (A)**Publication date:** 1984-05-25**Inventor(s):** ITOU YOSHIAKI; MARUHASHI KIICHI**Applicant(s):** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND**Classification:**

**- international:** *C08L29/00; C08J3/02; C08K5/07; C08K5/09; C08K5/10;  
C08L29/04; C08L31/00; C08L31/04; C09J129/04; C09J131/04;  
C08L29/00; C08J3/02; C08K5/00; C08L31/00; C09J129/00;  
C09J131/00; (IPC1-7): C08J3/02; C08K5/07; C08K5/09;  
C08K5/10; C08L29/04; C08L31/04*

**- European:****Application number:** JP19820201564 19821116**Priority number(s):** JP19820201564 19821116**Also published as:** JP3050772 (B) JP1683185 (C)**Abstract of JP 59091124 (A)**

**PURPOSE:** To impart improved long-term storage stability to a vinyl acetate resin emulsion, by adding at least one member selected from the group consisting of beta-diketones, malonic acid, etc., to the vinyl acetate resin emulsion containing acetoacetylated polyvinyl alcohol as a protective colloid.

**CONSTITUTION:** Acetoacetylated polyvinyl alcohol is prepared, for example, by the reaction of polyvinyl alcohol with diketene. Then, a vinyl acetate resin emulsion is prepared, for example, by a process comprising emulsion-(co)polymerizing vinyl acetate monomer in the presence of the above-produced acetoacetylated polyvinyl alcohol as a protective colloid.; The purpose emulsion composition is prepared by adding, to this emulsion, at least one member selected from the group consisting of beta-diketones (e.g., acetylacetone), beta-ketoacid esters (e.g., acetoacetic ester), malonic acids (e.g., sodium malonate) and acid sulfites.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—91124

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 3/02  
C 08 K 5/07  
5/09  
5/10  
C 08 L 29/04  
31/04

識別記号  
CAM  
CAM  
CAM

庁内整理番号  
B 7180—4 F  
6681—4 J  
6681—4 J  
6681—4 J  
6946—4 J  
6946—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ エマルジョン組成物

伊丹市昆陽字佐藤前22番1号

① 特 願 昭57—201564

⑦ 発 明 者 丸橋基一

② 出 願 昭57(1982)11月16日

草津市上笠町50—50

⑧ 発 明 者 伊藤義明

⑨ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社

大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1. 発明の名称

エマルジョン組成物

2. 特許請求の範囲

アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系樹脂エマルジョンにβ-ジケトン類、β-ケト酸エステル類、マロン酸類、酸性亜硫酸塩類の少なくとも一種を配合してなるエマルジョン組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアセトアセチル化ポリビニルアルコール(以下AA化PVAと略記する)を保護コロイドとするエマルジョンに特定の薬剤を添加することによって、長期保存安定性が著しく改善されたエマルジョン組成物を提供するものである。

AA化PVAを保護コロイドとする酢酸ビニル系樹脂エマルジョンは低温安定性、凍結融解安定

性に優れ、また皮膜の耐水性も良好な特色を有し接着剤、塗料等に広く使用されている。

しかしながら、該エマルジョンは長期間にわたって放置、貯蔵すると増粘する傾向があり、その放置安定性の改善が必要である。

しかるに本発明者等はAA化PVAを保護コロイドとする酢酸ビニル系エマルジョンにβ-ジケトン類、β-ケト酸エステル類、マロン酸類、酸性亜硫酸塩類の少なくとも一種を配合することによって、長期保存安定性の極めてすぐれた酢酸ビニル系樹脂エマルジョン組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明におけるAA化PVAの製造方法は特に限定されるものではなく、任意の方法で製造されるが好ましくはPVAとジケテンとを反応して得られる。例えばPVAを酢酸溶媒中に分散させておき、これにジケテンを添加する方法、PVAをジメチルホルムアミド、またはジオキサンなどの溶媒にあらかじめ溶解しておき、これにジケテンを添加する方法である。またPVAにジケテ

ンガスまたは液状ジクテンを直接々触させてAA化PVAを得る方法も採り得る。AA化PVAを得る際に用いられるPVAは特に限定されないが、保護コロイド性の点から、残存酢酸基0.1~15モル%、平均重合度500~2600、平均ケン化度85~99モル%の範囲が好ましい。

AA化PVAのAA化度は0.05~20モル%より好ましくは0.05~15モル%の範囲が適当である。AA化度が0.05モル%未満のAA化PVAではエマルジョンの耐水性への寄与が少なく好ましくないし、一方AA化度が20モル%を超えたAA化PVAでは、分散系が破壊されて均質な乳濁状態が得られないか、又は得られたエマルジョンは種々の安定性が劣り、実用上の製品として好ましくない。

本発明にいうAA化PVAを保護コロイドとする酢酸ビニル系樹脂エマルジョンとはポリ酢酸ビニルエマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-メ

タクリル酸エステル共重合体エマルジョン等、樹脂中に酢酸ビニル成分を含有するものを言う。

該エマルジョンを得るには、AA化PVAを保護コロイドとして、酢酸ビニル単量体を単独で、又は他の重合可能な単量体を共存させて乳化重合する方法、PVA、セルロース類、界面活性剤等の存在下で乳化重合した酢酸ビニル系樹脂エマルジョンにAA化PVAを後添加する方法等、任意の方法が実施される。実用的にはAA化PVAを保護コロイドとして前記単量体を乳化重合する方法が好ましい。重合に際しては通常の乳化重合に用いられる乳化重合触媒を使用する。特にレドックス触媒が好ましい。

またノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤もAA化PVAと併用しうる。さらに他の保護コロイドや乳化剤、例えばセルロース誘導体(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなど)、ポリアクリル酸誘導体、(無水)マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、(無水)マレイン酸-酢酸

(3)

ビニル共重合体、酢酸ビニル-(メタ)アリルスルホン酸(塩)共重合体ケン化物なども適宜併用できる。その他通常の乳化重合で用いられる種々の添加剤、調整剤なども適宜使用される。重合は水媒体中に上記AA化PVA、触媒を溶解し、不飽和モノマーを一括仕込み、あるいは連続仕込みしながら温度30~90℃で行われる。得られるエマルジョンはそのままあるいは適宜濃度調整を行う。本発明で使用するエマルジョンの固形分含量はその用途によって変動するので一概には規定できないが通常30~60重量%の範囲が適当である。

該エマルジョンにβ-ジケトン類、β-ケト酸エステル類、マロン酸類、酸性亜硫酸塩類の少なくとも一種を配合する。かかる配合により放置安定性が著しく向上することは前に述べた通りであるが、一方、かかる薬剤の存在により本来酢酸ビニル系樹脂エマルジョンが有しているすぐれた性能、例えば凍結融解安定性や耐水性等の性能が損われることはない。

(5)

(4)

β-ジケトン類としてはアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等が挙げられ、これらは多価金属とのキレートを形成していても良い。

β-ケト酸エステル類としてはアセト酢酸アルキルエステル、プロピオニル酢酸アルキルエステル、ベンゾイル酢酸アルキルエステル及びこれらの金属キレート等が例示される。

マロン酸類としてはマロン酸、マロン酸アルカリ塩、マロン酸アルカリ土類塩、マロン酸アルキルエステル、酸性亜硫酸塩類としては酸性亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸カリウム、酸性亜硫酸アンモニウム等がそれぞれ挙げられる。

かかる薬剤の配合量は酢酸ビニル系樹脂に対して0.001~50重量%が実用的である。あまりに多量の薬剤の添加はエマルジョンの耐水性を低下させる。かかる薬剤の添加時期は特に制限はなく任意の時点で可能であり、エマルジョンの調製中例えば乳化重合時、あるいはエマルジョン製造後のいずれでも良いが、通常は後

(6)

者が実施される。

かくして得られるエマルジョン組成物は長期にわたって放置しても増粘、ゲル化等の恐れは全くなく極めて放置安定性にすぐれており、そのままあるいは必要に応じて更に可塑剤、高沸点溶剤等の造膜助剤、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、珪藻土等の体質顔料、酸化チタン等の有色顔料、防腐剤、防虫剤、防錆剤、消泡剤、小麦粉・木粉等の増量剤等を適宜配合して使用され得る。

特に高度の耐水性が要求される場合には架橋剤が併用される。架橋剤はエマルジョン中に添加する一液型あるいは使用時に架橋剤を添加したり後処理に用いたりする二液型のいずれでも使用出来るが、エマルジョンの安定性の面からは二液型が実用的である。一液型の場合、ポットライフを長くするために架橋剤の官能基即ちAA化PVAのアセトアセチル基と反応して耐水性を付与する官能基を一時的にブロックしておくことが有利である。例えばアルデヒド類を架橋剤と

して一液型に用いる時はアルデヒド基をβ-ジケトン、β-ケト酸エステル、マロン酸類、酸性亜硫酸塩等の本発明で使用する薬剤と同一の化合物でブロック化しておくことがポットライフは長い上、使用時の乾燥あるいは熱処理によって該ブロック化剤が容易に離脱しアルデヒド基とアセトアセチル基の反応により耐水強度が発揮される。架橋剤としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、などのモノアルデヒド類、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルアルデヒド、などのジアルデヒド類、アルキル化メチロール尿素、アルキル化メチロールメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの縮合物、などのアミノホルムアルデヒド樹脂、さらにナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、などのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩及びその酸化物が

(7)

あげられる。又増粘等を目的として水溶性高分子物質を添加することも可能である。その添加量は通常エマルジョンに対して固形分換算で5～500%の範囲が適当である。かかる水溶性高分子物質としてはPVA、PVA誘導体、AA化PVA、デンプン、CMC、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン等が挙げられ、これらは水溶液状あるいは粉末状のまま等任意の形態で混合し得る。

本発明において得られるエマルジョン組成物は耐水段ボール、合板などとはもとより、紙、木材、プラスチック、繊維などの接着剤、バインダー、コーティング剤、あるいは繊維加工剤、塗料、セメント混和剤、成型用素材として最適である。

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。尚例中「部」とあるのは「重量部」を表わす。

実施例 1

(8)

平均重合度1400、平均ケン化度99モル%のPVAをアセトアセチル化して得られたAA化度8モル%のAA化PVAを用いて以下の如くしてエマルジョンを得た。

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えたセパラブルフラスコに水165部、上記AA化PVA12部及び酢酸ビニルモノマー12部を仕込み、攪拌しながらフラスコ内の温度を60℃に上げた。その間窒素ガスでフラスコ内を置換しながら過硫酸カリウム0.24部、酢酸ナトリウム0.06部を添加して重合を開始した。初期重合を30分間行ない、残りの酢酸ビニルモノマー108部を3時間かけて滴下し全モノマーを仕込み70℃で1時間熟成した後、冷却してポリ酢酸ビニルエマルジョンを得た。該エマルジョンに酢酸ビニル樹脂に対し0.25重量%の酸性亜硫酸ナトリウムを添加して組成物を調製した。この組成物の放置安定性を測定した。その結果を表に示す。尚、対照例として酸性亜硫酸ナトリウムの使用を省略した場合について

(9)

00

も安定性を測定した。

#### 実例 2 ～ 6

実例 1 の酸性亜硫酸塩に代えて、アセチルアセトン（実例 2）、アセト酢酸メチル（実例 3）、マロン酸（実例 4）、マロン酸メチル（実例 5）、酸性亜硫酸カリウム（実例 6）をそれぞれ添加した以外は実例 1 に準じて実験を行った。その結果を表に示す。

#### 実例 7

実施例 1 で用いたポリ酢酸ビニルエマルジョンのかわりにエチレン含有量 27 モル%のエチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョンを用いた以外は同例と同様にして実験を行い、性能評価を行った。結果を表に示す。（但し AA 化度 12 モル%、平均重合度 500 の AA 化 PVA を使用した。）

#### 実例 8

実施例 1 で用いたポリ酢酸ビニルエマルジョンのかわりに酢酸ビニル含有量 90 モル%の酢酸ビニル-アクリル酸ブチル共重合体エマルジ

ョンを用いた以外は同例と同様にして実験を行い、性能評価を行った。結果を表に示す。

実 例	エマルジョン	添 加 薬 剤		放置安定性 <sup>※※</sup>	
		種 類	添加量 <sup>※</sup>	製造直後	8ヶ月 放置後
1	ポリ酢酸ビニル	酸性亜硫酸ナトリウム	0.25	370	407
2	"	アセチルアセトン	0.01	240	350
3	"	アセト酢酸メチル	12.5	410	517
4	"	マロン酸	2.5	375	435
5	"	マロン酸エチル	6.25	380	494
6	"	酸性亜硫酸カリウム	0.25	370	429
7	エチレン酢酸ビニル共重合体	酸性亜硫酸ナトリウム	0.18	210	242
8	酢酸ビニル-アクリル酸ブチル共重合体	"	0.23	206	247
対照例	ポリ酢酸ビニル	—	—	397	715

※ エマルジョン中の酢酸ビニル系樹脂に対する重量%

※※ 室温で放置し、B型粘度計（30℃、10 rpm）で粘度（ボイズ）を測定。

但し実例 2 は重合開始時にアセチルアセトンを添加した。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社